

Influência do Solvente na Formação do Filme Polimérico de *N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) por Eletropolimerização

Denilson A. Rosa (PG), Cibely S. Martin (PG) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)*

*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)
Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP.

www.fct.unesp.br/grupos/gpes

Palavras Chave: eletropolimerização, solvente não aquoso, base de Schiff

Introdução

Recentes estudos têm indicado a grande eficiência da polimerização eletroquímica na síntese de polímeros partindo de compostos de base de Schiff¹. No entanto, a formação do filme polimérico é influenciada com a escolha do solvente, utilizado no processo de eletropolimerização². O número doador ou aceptor de elétrons do solvente está diretamente relacionado com o crescimento do filme polimérico sobre substrato condutor. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência do solvente na etapa de eletropolimerização do ligante *N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) “(NH₂)₂-salen”.

Resultados e Discussão

O ligante *N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) foi obtido a partir da redução (Sn²⁺/HCl) do ligante *N,N'*-bis(5-nitrosalicilidenoimina). A redução do monômero para formação do monômero (NH₂)₂-salen foi confirmada através das técnicas de espectroscopia no infravermelho e pela técnica de espectrofotometria na região do UV-vís. Os solventes utilizados no estudo da etapa de eletropolimerização foram: acetonitrila (ACN), dimetil-acetamida (DMA), dimetil-formamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMSO) e tetrahydrofurano (THF), os quais apresentaram boa solubilidade do monômero em meio ácido. A etapa de eletropolimerização foi realizada por voltametria cíclica em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo de trabalho (área = 0,071 cm²) e auxiliar. Os voltamogramas cíclicos da etapa de eletropolimerização foram obtidos em diferentes janelas de potenciais, (de acordo com o solvente utilizado) a 100 mV s⁻¹ aplicando 25 ciclos de potenciais. A solução para a eletropolimerização foi preparada utilizando 1,0 mmol L⁻¹ do monômero dissolvido em seu respectivo solvente contendo 10% (v/v) de H₂SO₄. Antes da etapa de eletropolimerização, a solução foi tratada com N₂ gasoso para total eliminação do oxigênio eletroativo. Após a formação do filme polimérico, o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi investigado em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) a 5 mV s⁻¹. O mecanismo de eletropolimerização foi baseado na formação de ligação C–N, a qual ocorre pela formação do cátion radical em altos valores de potencial. Assim, essas condições são favoráveis para a formação das cadeias poliméricas por acoplamento do nitrogênio

ao carbono 4 (referente ao grupo Schiff). No estudo do solvente foi possível analisar que uma efetiva eletropolimerização, foi obtida em solventes com alto número aceptor (AN) de elétrons, tais como ACN (AN = 18,9) e DMSO (AN = 19,3). Essa característica permite a coordenação do solvente com o ânion proveniente do ácido, e subsequente liberação de prótons para manutenção do cátion radical, como também a estabilização do radical intermediário. Os perfis voltamétricos referente ao processo de eletropolimerização foram distintos para todos os solventes utilizados, porém os perfis voltamétrico em solução aquosa foram semelhantes. No entanto, somente o filme polimérico formado em ACN e DMSO apresentou comportamento eletroquímico satisfatório em solução aquosa (Fig. 1). Os pares redox I/IV (E_{1/2} = -84,0 mV e -151 mV vs. ECS para ACN e DMSO, respectivamente) foram atribuídos a catálise de oxigênio pelo filme polimérico, enquanto os redox II/III (E_{1/2} = 441,5 mV e 393 mV vs. ECS para ACN e DMSO, respectivamente) foram atribuídos ao par R¹-NH-C-R²/R¹-N=C-R².

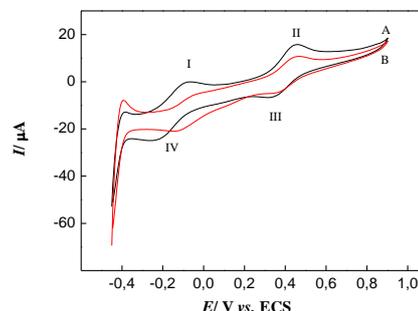


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) para o eletrodo modificado em (A) DMSO e (B) ACN. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Conclusões

O melhor filme polimérico de (NH₂)₂-salen foi formado quando eletropolimerizados em ACN e DMSO, onde ambos apresentam altos valores de AN. Dessa forma, o mecanismo de formação do polímero necessita de solventes com orbitais vazios disponíveis para coordenação com os ânions presentes no meio e subsequente formação do filme polimérico.

Agradecimentos

FAPESP nº 2010/12624-5

¹ Dadamos, T.R.L.; Teixeira, M.F.S. *Electrochem. Acta.* **2009**, *54*, 4552.² Myllynen, M. Wasberg, M. Haukka. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 217.